English abstract obtained from Derwent for JP61-33645 - February 21, 2006 2/7/1 DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv. WPI Acc No: 1986-085801/ 198613 Biosensor for e.g. determining pH of gastric juices - comprises ion-selective or gas selective fet having diamond film as gate insulator film Patent Assignee: SUMITOMO CHEM IND KK (SUMO ); SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME ) Number of Countries: 001 Number of Patents: 002 Patent Family: Applicat No Date Week Patent No Kind Date Kind A 19860217 JP 84155939 Α 19840725 198613 B JP 61033645 B 19901003 JP 84155939 Α 19840725 199043 JP 90044222 Priority Applications (No Type Date): JP 84155939 A 19840725 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes JP 61033645 Α

#### Abstract (Basic): JP 61033645 A

Sensor comprises an ion-selective or gas-selective field-effect transistor using a diamond film or diamond-like amorphous carbon film as gate-insulator film.

Pref. the film comprises more than one layer consisting of a first insulating layer of one or more of SiO2, Si3N4, Al2O3, Ta2O5 or other oxides, nitrides or polymers covered with diamond film or diamond-like amorphous carbon film as gate-insulation film. The diamond film or diamond-like amorphous carbon film is deposited by CVD, plasma CVD, ion-beam evapn. etc. When the sensor material is not resistant to high temps., the diamond-like amorphous carbon film is suitable.

USE/ADVANTAGE - For determining somatic pH or ion concn. such as pH of gastric juice. Problems of conventional glass electrodes and ion-selective electrodes having too high internal resistance are solved. (4pp Dwg.No1,2/2)

Derwent Class: L03; P31; S03; S05; U12
International Patent Class (Additional): A61B-005/14; A61B-010/00;
 G01N-027/30

L:\WPDOCS\Biostar\3302\jp6133645abstract.doc

Reference 4

### 19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

### ⑫公開特許公報(A)

昭61-33645

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

@公開 昭和61年(1986)2月17日

A 61 B 5/14 10/00 27/30 G 01 N

7916-4C 7033-4C F-7363-2G

審査請求 有

発明の数 2 (全4頁)

生体用センサー 図発明の名称

> ②特 昭59-155939

22出 昭59(1984)7月25日

79発 明 老 井 浩

伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹

製作所内

@発 明 者 土 居 陽

伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹

製作所内

四器 明 者 森 直 治 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹

製作所内

住友電気工業株式会社 勿出 願 人

大阪市東区北浜5丁目15番地

弁理士 上代 哲司 多代 理

1. 発明の名称

`生体用センサー

- 2. 特許期求の範囲
- (1) ダイヤモンドまたはダイヤモンド状態監督財 たはガス選択性紅界効果トランジスタよりなるこ とを特徴とした生体用センサー。
- (2) SiO2,Si3N4,Al2O3,Ta2O6 またはその他の酸 化物、窒化物または高分子から選ばれた1種また は2種以上の第1の絶縁層の上にダイヤモンドま たはダイヤモンド状非品質炭素膜を被覆してなる 2 層以上をゲート絶縁膜として用いたイオン選択 性またはガス選択性電界効果トランジスタよりな ることを特徴とした生体用センサ
- 3、発明の詳細な説明
- (1) 技術分野

本発明は炭素膜を被覆することにより優れた電 気的最性、耐水性、耐食性、お上び抗血栓性を有 レイオン選択性苦しくは、かつ選択性を持つ数異 効果トランジスタ電極(以下FETと呼ぶ)よりな る生体用センサーに関する。

#### (ロ) 技術の背景

近年医療分野において生体内のpHやイオン協 府を測定する技術は重要性を増しており、 小型で 生体との反応の少ない生体内計測用電極が必要と されている。.

例えば胃に潰瘍ができたとき、潰瘍部分の胃粘 膜から分泌される胃液のpHを測定することによ り、その液瘍がガン性のものか消化性のものかを 料定することができる。また血液中のpHやイオ ン温度を連続的に測定できれば、心不全や呼吸器 疾患などの循環器疾患の治療に役立つことになる。 従来、pH 測定やイオン計測に用いられてきたガ ラス電極やイオン選択性電極は小型化に適さず、 電極の内部抵抗が高いという欠点があった。

近年、鉄緑ゲート型置界効果トランジスタのゲ - トに金皿の代りに観解質溶液を接触させたもの。 が上記のような用途に用いることができると報告 されている。例えば、T. Matsuo and K. D.

Wise, IEEE Trans. on BME.Vol. BME - 21. pp 485 - 487, 1874年がある。この場合電解質溶 放と純糠膜衰面の界面電位は特定のイオン活風又 はガス活量により変化するので、比較電極を用い て無観波の気位を一定としておけば、この界面気 位の変化によって、ゲート絶縁終下の半導体設面 の事で性を変化させることができる。

このFETを用いた電極はISFET

(Ion Sensitive FET) と呼ばれ、内部抵抗 が低い、集積技術により小型化及び数額の電極の 一体化が容易、などの利点がある。このFETのゲ - ト絶嫌膜には従来、 S102,S13N4.Al203,Ta205 などが用いられたが、これらの数は長期的な耐水 性、耐食性に乏しく、血液中では血栓を形成する などの欠点があり人体等に長期間埋込み治療や状 態の観察をするには危険がある。

#### (ハ) 発明の構成

発明者等は前述の如き欠点を克服する手段とし て該絶縁襲をセンサーが使用される環境に適合す る材料とすることを検討しダイヤモンドもしくは ダイヤモンド状非晶質炭素腺が好適であることを 見い出した。

炭素材料は、その化学的安定性、生体規和性、 抗血栓性から生体材料としてすぐれた性質を有し、 人工心臓弁などとして実用化されている。しかも **通常の焼成炭素は多孔質であり生体との適合性は** 不充分であるが熱分解炭素(パイロライトカーポ ン)は緻密で上述の如き心臓弁として用いられて いる。しかし導電性を有す為に本用途では用いる ことができない。

近年、プラズマ等を利用して気相からダイヤモ ンド膜又はダイヤモンド状非晶質炭素膜を形成す る技術が開発された。これらの技術によれば、金 西·高分子·無機材料の表面に絶緯性のダイヤモン ドもしくは非品質炭素験を形成することができる。

非晶質炭素膜はその性質が硬く、過光性で、絶 緑性であるところからダイヤモンドに類似した膜 ということでダイヤモンド状非晶質炭素膜(又は i-Carbon)と呼ばれる。

この腹が生体に適合する物質であることは発明

凝案

ダイヤモンド状及び非晶斑炭紫膜は高い絶縁性強 **収 耐食性を有し、絶縁性は10°~10°Ω cmでほと** んどの酸・アルカリ・腐食性ガスにも変化しない。

核数の設面はそのままでは周囲の雰囲気によっ て、界面特性の変化しないイオン不感応性膜であ るが、酸化処理によって容易に表面に CO.OH, COOHなどの官能基を有するイオン感応性胶にす ることができる。

もちろん要面に官能基を持たないイオン不断性 難は溶液のイオン濃度によって界面電位の変化し ない比較電極として重要である。従ってこのダイ ヤモンド状及び非晶質炭素膜を用いればイオンセ ンサー部、比較電極部を一体化するとは容易にで きる。また、表面に OH.COOH 等の感能基を有す スはは化学は能により容易にグルコースオキシタ - ゼのような酵菜や、クラウンエーテル・パリノ マイシンなどのイオノフォア及び免疫センサー用 の抗原または抗体を1額類または複数固定するこ とができる。このような化学を能によればグルコ

者等の一部が眼に舞玉している。(特照 57 - 1925 57) - スのような特定の化合物、 Naのようなイオン、 及び抗原・抗体を検知するセンサーを容易に作成 せることができる。

> しかもダイヤモンド及びダイヤモンド飲非品質 **炭素膜はこれらの化学修飾によっても、その絶縁** 性、耐水・耐食性、抗血栓性などの特長を失なわ ない。

> 、ダイヤモンド状及びダイヤモンド状非晶質炭素 敗は CVD 井、プラズマ CVD 井、イオンピーム 慈 着法等の方法で形成できるがいづれにおいてもそ の効果は変わりない。センサーの材料が高温に耐 えられない場合においては低温で容易に被覆でき るダイヤモンド状非晶質炭素膜が渡する。

生体内に全体埋込む場合はセンサー全体がダイ ヤモンドもしくはダイヤモンド状非品質炭素降で 扱われることも必要な要件である。 实施例 1

ダイヤモンド状炭素膜を被摺したpHセンサー 用FET電極を作成した。FET電極の構造は前記 Matauo等の報告をもとに、p型Siウェハー上

に拡散処理によってソース。ドレインの製品を形 成し、その表面全体に熱酸化処理により1000Åの S102 悶を形成した。この S102 闇の上に、水紫ガ スと CH4 ガスを用いた高周被プラズマ CVD 法に よりダイヤモンド状災業験を1000Åの厚さに形成 した。

この電板のpHに対する感度を測定するとpH 1~12の範囲でゲート電圧の変化が3 mv/pH以下 とpH不感応性を示した。同じ電極を酸素プラズ マ中で酸化処理すると pH 1~12の 範囲でゲート電 位は58mv/pHでほぼ直線的に減少し、従来最も 感度が高いとされていた Ta2Os の 55 mv/pH より もよい値を示した。

この電極の酸化処理を施さないものと、酸化処 理を施したものの双方を血液中に3時間浸液した ところいずれも血小板の粘むが認められなかった。 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は木鳧叭の pH センサ - FET の構造の斯 而図、第2回は実施例におけるpH依存性を測定 するための回路例を示す。

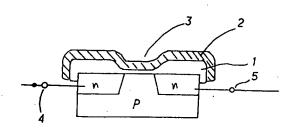
特開昭61-33645 (3)

1: 第1の柏緑眉、2:ダイヤモンドまたはダ イヤモンド状非晶質炭素膜、3:ゲート絶縁膜、 4:ソース、5:ドレイン、8:試料板、7:比 收证極、8: ISFET.

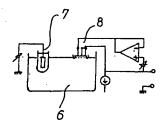
代理人 弁理士 上代哲司智器



## 沙1 図



# 2



#### 手統補正審

昭和60年3

特許庁長官 忠 蟹

1.事件の表示

昭和59年 特 許 顧 第155939号

2. 発明の名称

3. 補正をする者

事件との関係 特許出顧人

大阪市東区北浜5丁目15番地

称(213) 住友電気工業株式会社

社長 川上哲郎

4.代 理 人

住 大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社内

(電話 大阪461-1031)

上代哲司

5. 補正命令の日付

自発補正



6. 補正の対象

明細書中、発明の詳細な説明の概。

- 7. 補正の内容
- (1)明編書、第5頁第1行目、「従盃」を「提案」に訂正する。
  - (2) 同者、第5頁第2行目、 「ダイヤモンド状及び非晶質炭素膜」を「ダイヤモンド膜 及びダイヤモンド状非晶質炭素膜」に訂正する。
  - (3) 同書、第5頁第10行目、「不感性」を「不感応性」に 訂正する。
  - (4) 同書、第5頁第12行目~第13行目、 「ダイヤモンド状及び非晶質炭素膜」を「ダイヤモンド膜 及びダイヤモンド状非晶質炭素膜」に訂正する。
  - (5) 同書、第6頁第4行目、 「ダイヤモンド及び」を「ダイヤモンド膜及び」に訂正す
  - (6) 同書、第6頁第8行目、 「ダイヤモンド状及び」を「ダイヤモンド膜及び」に訂正 する。